

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-163207

(43)Date of publication of application : 06.06.2003

(51)Int.Cl.

H01L 21/3065  
H05H 1/26

(21)Application number : 2001-364594

(71)Applicant : SEKISUI CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 29.11.2001

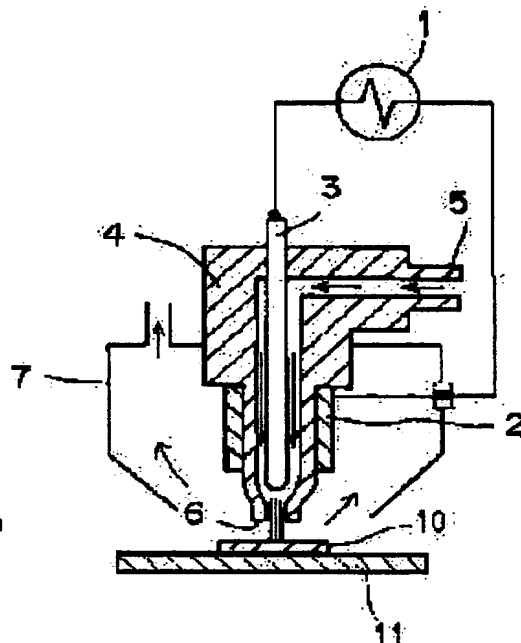
(72)Inventor : IWANE KAZUYOSHI

## (54) REMOVING TREATMENT METHOD FOR REMAINING PHOTO-RESIST

## (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a treatment method using discharge plasma capable of realizing a stable discharge state under an atmospheric condition and being treated in a simple device and a small amount of a treatment gas in removing treatment of a remaining photo-resist in a semiconductor manufacturing process.

**SOLUTION:** In the removing treatment method of the remaining photo-resist in the semiconductor manufacturing process, at least one opposite face of a pair of opposite electrodes is covered with a solid dielectric under a pressure in the neighborhood of an atmospheric pressure, and glow discharge plasma obtained by introducing the treatment gas containing 1-50 vol.% of oxygen and applying an electric field between the pair of the electrodes is brought into contact with an object to be treated.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 27.09.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 05.10.2005

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

BEST AVAILABLE COPY

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-163207

(P2003-163207A)

(43) 公開日 平成15年6月6日(2003.6.6)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テームコード\* (参考)

H 0 1 L 21/3065

H 0 5 H 1/26

5 F 0 0 4

H 0 5 H 1/26

H 0 1 L 21/302

H

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願2001-364594(P2001-364594)

(22) 出願日 平成13年11月29日(2001.11.29)

(71) 出願人 000002174

積水化学工業株式会社

大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号

(72) 発明者 岩根 和良

大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学  
工業株式会社内

Fターム(参考) 5F004 BA03 BA20 BB13 BD01 CA02

CA04 DA23 DA25 DA26 DA30

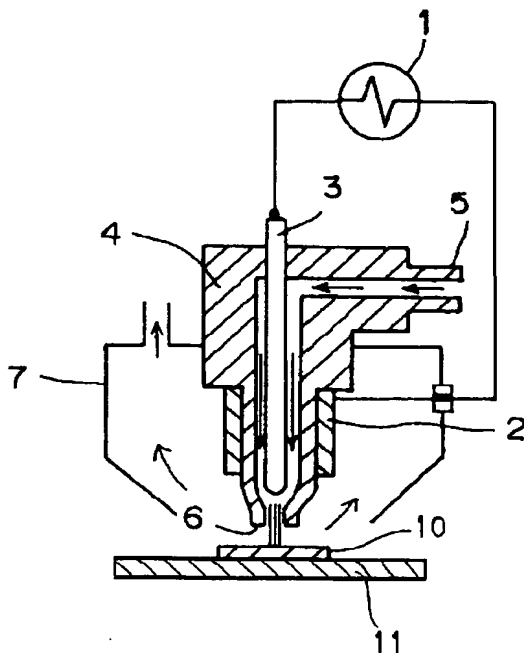
DB26

(54) 【発明の名称】 残フォトレジストの除去処理方法

(57) 【要約】

【課題】 半導体製造工程における残フォトレジストの除去処理において、大気圧条件下で安定した放電状態を実現させることができ、簡便な装置でかつ、少量の処理ガスで処理の可能な放電プラズマを用いた処理方法の提供。

【解決手段】 大気圧近傍の圧力下、対向する一対の電極の少なくとも一方の対向面を固体誘電体で被覆し、当該一対の電極間に1~50体積%の酸素を含有する処理ガスを導入して電界を印加することにより得られるグロー放電プラズマを被処理体に接触させることを特徴とする半導体製造工程における残フォトレジストの除去処理方法。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 大気圧近傍の圧力下、対向する一対の電極の少なくとも一方の対向面を固体誘電体で被覆し、当該一対の電極間に 1～50 体積%の酸素を含有する処理ガスを導入して電界を印加することにより得られるグロー放電プラズマを被処理体に接触させることを特徴とする半導体製造工程における残フォトレジストの除去処理方法。

【請求項 2】 前記処理ガスの含酸素濃度が、1～10 体積%であることを特徴とする請求項 1 に記載の残フォトレジストの除去処理方法。

【請求項 3】 前記処理ガスが、窒素またはアルゴンと酸素との混合ガスであることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の残フォトレジストの除去処理方法。

【請求項 4】 グロー放電プラズマを被処理体に接触させる方法が、一対の電極間で発生させたプラズマを電極の放電空間外に配置された被処理体に吹き付けて処理する方法であることを特徴とする請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載の残フォトレジストの除去処理方法。

【請求項 5】 電極のプラズマ吹き出し口から被処理体の距離が 0.5～10 mmであることを特徴とする請求項 4 に記載の残フォトレジストの除去処理方法。

【請求項 6】 処理ガスの流速が 1～20 m/secであることを特徴とする請求項 1～5 のいずれか 1 項に記載の残フォトレジストの除去処理方法。

【請求項 7】 被処理体の温度が 15～180℃であることを特徴とする請求項 1～6 のいずれか 1 項に記載の残フォトレジストの除去処理方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、残フォトレジストの除去処理方法に関し、特に常圧プラズマ処理による半導体製造工程における残フォトレジストの除去処理方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、半導体製造工程におけるレジスト除去工程は、放電や紫外線を利用して生成した活性酸素分子やオゾン分子を用いて有機物であるレジスト膜に化学的な作用によって灰化させる一種の燃焼現象を利用して除去する方法であるアッシング処理が行われているが、低圧での処理が必要とされるので、真空チャンバー、真空排気装置等が設置されなければならない、バッチ式で処理時間がかかり、表面処理装置は高価なものとなっていた。また、この方法により大面積基板を処理する場合には、大容量の真空容器、大出力の真空排気装置が必要になるために、表面処理装置は、更に高価なものとなっていた。さらに、従来、プラズマ処理によるアッシング処理には、例えば、特開平 7-99182 号公報に提案されているように、ヘリウムを用いた大気圧プラズマを用いた方法があるが、ヘリウムガスは自然界での存

在量が極めて少なく高価であり、ランニングコスト的に負荷の高いという問題があった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記問題点に鑑み、半導体製造工程における残フォトレジストの除去処理において、大気圧条件下で安定した放電状態を実現させることができ、簡便な装置でかつ、少量の処理ガスで処理の可能な放電プラズマを用いて、除去処理のできる処理方法を提供することを目的とする。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記課題を解決すべく鋭意研究した結果、大気圧条件下で安定した放電状態を実現させることができる放電プラズマ処理方法において、処理ガスに特定割合の酸素を含有するガスを用いることにより、効率的に残フォトレジストの除去処理を行うことができることを見出し、本発明を完成させた。

【0005】すなわち、本発明の第 1 の発明は、大気圧近傍の圧力下、対向する一対の電極の少なくとも一方の対向面を固体誘電体で被覆し、当該一対の電極間に 1～50 体積%の酸素を含有する処理ガスを導入して電界を印加することにより得られるグロー放電プラズマを被処理体に接触させることを特徴とする半導体製造工程における残フォトレジストの除去処理方法である。

【0006】また、本発明の第 2 の発明は、前記処理ガスの含酸素濃度が、1～10 体積%であることを特徴とする第 1 の発明に記載の残フォトレジストの除去処理方法である。

【0007】また、本発明の第 3 の発明は、前記処理ガスが、窒素またはアルゴンと酸素との混合ガスであることを特徴とする第 1 又は 2 の発明に記載の残フォトレジストの除去処理方法である。

【0008】また、本発明の第 4 の発明は、グロー放電プラズマを被処理体に接触させる方法が、一対の電極間で発生させたプラズマを電極の放電空間外に配置された被処理体に吹き付けて処理する方法であることを特徴とする第 1～3 のいずれかの発明に記載の残フォトレジストの除去処理方法である。

【0009】また、本発明の第 5 の発明は、電極のプラズマ吹き出し口から被処理体の距離が 0.5～10 mmであることを特徴とする第 4 の発明に記載の残フォトレジストの除去処理方法である。

【0010】また、本発明の第 6 の発明は、処理ガスの流速が 1～20 m/secであることを特徴とする第 1～5 のいずれかの発明に記載の残フォトレジストの除去処理方法である。

【0011】また、本発明の第 7 の発明は、被処理体の温度が 15～180℃であることを特徴とする第 1～6 のいずれかの発明に記載の残フォトレジストの除去処理方法である。

## 【0012】

【発明の実施の形態】本発明は、大気圧近傍の圧力下、対向する電極の少なくとも一方の対向面を固体誘電体で被覆した一対の対向電極間に電界を印加し、電極間に処理ガスを導入してグロー放電プラズマを発生させて被処理体を処理する装置により、酸素含有量の少ない処理ガスのプラズマにより半導体製造工程における基材上の残フォトリジストをアッシング処理、デスカム処理して効率的に除去する処理方法である。

【0013】上記電極としては、銅、アルミニウム等の金属単体、ステンレス、真鍮等の合金、金属間化合物等からなるものが挙げられる。電極の形状としては、特に限定されないが、電界集中によるアーク放電の発生を避けるために、対向電極間の距離が一定となる構造であることが好ましい。この条件を満たす電極構造としては、例えば、平行平板型、円筒対向平板型、球対向平板型、双曲対向平板型、同軸円筒型構造等が挙げられる。

【0014】上記電極間の距離は、固体誘電体の厚さ、印加電圧の大きさ、プラズマを利用する目的等を考慮して適宜決定されるが、0.5～10mmであることが好ましく、より好ましくは0.5～2.0mmである。電極間の距離が0.5mm未満では、異常放電が起こりやすくなり、10mmを超えると、放電が立ちにくくなる。

【0015】さらに、プラズマを発生させる電極は、一対のうち少なくとも一方の電極の対向面が固体誘電体で被覆されており、固体誘電体と被覆される側の電極が密着し、かつ、接する電極の対向面を完全に覆うようにする必要がある。固体誘電体によって覆われずに電極同士が直接対向する部位があると、そこからアーク放電が生じやすい。

【0016】上記固体誘電体の形状は、シート状でもフィルム状でもよく、厚みが0.01～4mmであることが好ましい。厚すぎると放電プラズマを発生するのに高電圧を要することがあり、薄すぎると電圧印加時に絶縁破壊が起こり、アーク放電が発生することがある。

【0017】固体誘電体の材質としては、例えば、ポリテトラフルオロエチレン、ポリエチレンテレフタレート等のプラスチック、ガラス、二酸化珪素、酸化アルミニウム、二酸化ジルコニウム、二酸化チタン等の金属酸化物、チタン酸バリウム等の複酸化物等が挙げられる。

【0018】特に、25℃環境下における比誘電率が10以上のものである固体誘電体を用いれば、低電圧で高密度の放電プラズマを発生させることができ、処理効率が向上する。比誘電率の上限は特に限定されるものではないが、現実の材料では18,500程度のものが入手可能であり、本発明に使用出来る。特に好ましくは比誘電率が10～100の固体誘電体である。上記比誘電率が10以上である固体誘電体の具体例としては、二酸化ジルコニウム、二酸化チタン等の金属酸化物、チタン酸

バリウム等の複酸化物を挙げることが出来る。

【0019】本発明では、上記電極間に、高周波、パルス波、マイクロ波等による電界が印加され、プラズマを発生させるが、パルス電界を印加することが好ましく、特に、電界の立ち上がり及び／又は立ち下がり時間が、10μs以下である電界が好ましい。10μsを超えると放電状態がアークに移行しやすく不安定なものとなり、パルス電界による高密度プラズマ状態を保持しにくくなる。また、立ち上がり時間及び立ち下がり時間が短いほどプラズマ発生の際のガスの電離が効率よく行われるが、40ns未満の立ち上がり時間のパルス電界を実現することは、実際には困難である。より好ましくは50ns～5μsである。なお、ここでいう立ち上がり時間とは、電圧（絶対値）が連続して増加する時間、立ち下がり時間とは、電圧（絶対値）が連続して減少する時間を指すものとする。

【0020】上記パルス電界の電界強度は、10～1000kV/cmとなるようにするのが好ましい。電界強度が10kV/cm未満であると処理に時間がかかりすぎ、1000kV/cmを超えるとアーク放電が発生しやすくなる。

【0021】上記パルス電界の周波数は、0.5kHz以上であることが好ましい。0.5kHz未満であるとプラズマ密度が低いため処理に時間がかかりすぎる。上限は特に限定されないが、常用されている13.56MHz、試験的に使用されている500MHzといった高周波帯でも構わない。負荷との整合のとり易さや取り扱い性を考慮すると、500kHz以下が好ましい。このようなパルス電界を印加することにより、処理速度を大きく向上させることができる。

【0022】また、上記パルス電界におけるひとつのパルス継続時間は、200μs以下であることが好ましい。200μsを超えるとアーク放電に移行しやすくなる。ここで、ひとつのパルス継続時間とは、ON、OFFの繰り返しからなるパルス電界における、ひとつのパルスの連続するON時間を言う。

【0023】本発明の放電プラズマ処理方法は、大気圧近傍の圧力下でグロー放電プラズマを発生させる常圧放電プラズマ処理に用いるとその効果を十分に発揮できる。常圧放電プラズマ処理においては、低圧下の処理よりも高い電圧を必要とするため、本発明の装置が特に有利である。

【0024】上記大気圧近傍の圧力下とは、1.333×10<sup>4</sup>～10.664×10<sup>4</sup>Paの圧力下を指す。中でも、圧力調整が容易で、装置が簡便になる9.331×10<sup>4</sup>～10.397×10<sup>4</sup>Paの範囲が好ましい。放電プラズマ処理に要する時間は、印加電圧の大きさや、被処理体、混合ガス配合等によって適宜決定される。

【0025】プラズマを被処理体に接触させる手段とし

10

20

30

40

50

これらの基板上的スカム除去処理やアッシング処理に非常に有効である。

【0035】また、スカム除去処理やアッシング処理においては、被処理体の温度を好ましくは、15～180℃、より好ましくは90～150℃に加熱することによりその処理能力を向上させることができる。被処理体の温度が15℃未満であると、効果が小さく、180℃を超えるとレジストの変質がおこり不良となる。

【0036】被処理体の加熱方法としては、均一で早く被処理体を加熱できるものであれば、特に制限がないが、シートヒーター等を好ましく用いることができる。

【0037】本発明の Puls 電界を用いた大気圧放電では、全くガス種に依存せず、電極間において直接大気圧に放電を生じせしめることが可能であり、より単純化された電極構造、放電手順による大気圧プラズマ装置、及び処理手法でかつ高速処理を実現することができる。また、Puls 周波数、電圧、電極間隔等のパラメータによりクリーニングレート等の処理パラメータも調整できる。

【0038】

【実施例】本発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。

【0039】実施例 1

図 2 に示した装置を用い、デスカム処理を行った。内部に水冷機能を有し、表面を 0.5 mm の厚さにアルミナをコーティングした、500 mm×50 mm×厚さ 40 mm の SUS 304 製の平行平板電極を用い、0.8 mm の間隔を置いて設置したリモートソースを用いた。被処理体として、表面にポジ型レジストを形成させた 370 mm×470 mm×厚さ 8 mm 角の Cr コートガラス基材を用い、リモートソースのプラズマ吹き出し口直下 5 mm (基材-電極間距離) の位置を搬送速度 100 mm/min で移動させた。処理ガスとして、 $N_2/O_2 = *$

\* 98/2 (体積%) の混合ガスを用い、電極間に、立ち上がり時間 5  $\mu$ s、電圧 16 kV<sub>pp</sub>、周波数 50 kHz の Puls 電界を印加してデスカム処理を行った。その結果、基材全面において均一にデスカム処理が行われ、スカム幅が常圧プラズマ処理により 80% 減り効果があった。

【0040】実施例 2

図 2 に示した装置を用い、アッシング処理を行った。内部に水冷機能を有し、表面を 1.0 mm の厚さにアルミナをコーティングした、250 mm×30 mm×厚さ 20 mm の SUS 304 製の平行平板電極を用い、2.0 mm の間隔を置いて設置したリモートソースを用いた。被処理体として、表面に 200 nm のポジ型レジストが形成された 200 mm  $\phi$  のシリコンウェハを用い、リモートソースのプラズマ吹き出し口直下 3 mm (基材-電極間距離) の位置を搬送速度 50 mm/min で移動させた。処理ガスとして、 $N_2/O_2 = 90/10$  (体積%) の混合ガスを用い、電極間に、立ち上がり時間 5  $\mu$ s、電圧 20 kV<sub>pp</sub>、周波数 35 kHz の Puls 電界を印加してアッシング処理を行った。その結果、ウェハ全面において均一にアッシング処理が行われ、フォトレジスト残存率は 4% であった。なお、フォトレジスト残存率は、下記の式で求めた値である。

フォトレジスト残存率 (%) = 残膜厚 / 初期膜厚

【0041】実施例 3～4

処理ガスの  $N_2$  と  $O_2$  の混合割合を変更する以外は、実施例 2 と同様にしてウェハのアッシング処理を行った。その結果を表 1 に示す。

【0042】比較例 1

処理ガスとして  $N_2$  100% のガスを用いる以外は、実施例 2 と同様にしてウェハのアッシング処理を行った。その結果を表 1 に示す。

【0043】

【表 1】

	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例 1
$N_2/O_2$ 混合比	90/10	97/3	50/50	100/0
フォトレジスト残存率 (%)	4	2	10	90

【0044】

【発明の効果】本発明によれば、半導体製造工程で用いられるアッシング処理、デスカム処理等の残フォトレジストの除去処理を常圧で処理できるため、高密度プラズマで処理でき、大型のサンプルにも対応でき、かつ連続処理をすることができる。そのため、生産性が非常に良い処理方法である。さらに、処理をインライン化及び高速化することも可能である。これにより、処理時間の短縮化、コスト低下が可能になる。特に、リモートソース型の処理装置では、プラズマ処理部を走査することで、大型の被処理基材のアッシング、局所部分アッシング、

40 複雑形状への対応等も可能となるので、従来では不可能あるいは困難であった様々な用途への展開が可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明の放電プラズマ処理方法の例を示す図である。

【図 2】本発明の放電プラズマ処理方法の他の例を示す図である。

【符号の説明】

1 電源 (高電圧 Puls 電源)

50 2、3 電極

(6)

特開2003-163207

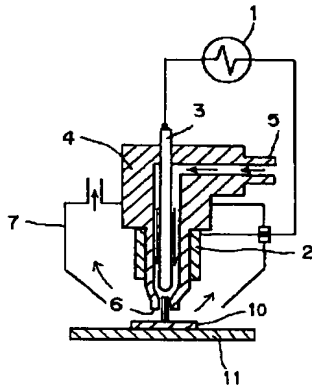
9

10

- 4 固体誘電体
- 5 ガス導入口
- 6 ガス吹き出し口
- 9 放電空間

- \* 7 排ガス回収筒
- 9 放電空間
- 10 被処理体
- \* 11 搬送ベルト

【図1】



【図2】

